

PAT-NO: JP02002075654A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002075654 A
TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT
PUBN-DATE: March 15, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------------|---------|
| HIROSE, HIDEKAZU | N/A |
| OKUDA, DAISUKE | N/A |
| YONEYAMA, HIROTO | N/A |
| SEKI, MIEKO | N/A |
| MASHITA, KIYOKAZU | N/A |
| AGATA, TAKESHI | N/A |
| SATO, KATSUHIRO | N/A |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------------|---------|
| FUJI XEROX CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP2000256801

APPL-DATE: August 28, 2000

INT-CL (IPC): H05B033/22, C08G065/34 , C09K011/06 , H01L051/00 ,
H05B033/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element which uses charge transporting polymer having good stability, preservation stability, solubility, and compatibility at emitting of light, has high luminescence intensity, brings out a stable performance even after repeated use, and can be easily manufactured.

SOLUTION: In an organic electroluminescent element with one or more organic compound layers pinched between a pair of electrodes consisting of an

anode and
a cathode at least one of which is transparent or translucent, at
least one
layer from the organic compound layers includes one or more kinds of
charge
transporting polyethers consisting of repeated units as a partial
structure
selected at least one kind from structures expressed in formulae (I-
1) and
(I-2). In the formulae, Ar expresses a substituted or non-
substituted
univalent polynuclear aromatic ring or the like having 3 to 10
aromatic ring
numbers, X expresses a substituted or non-substituted bivalent
aromatic group,
T expresses a bivalent straight-chain hydrocarbon group or the like
having 1 to
6 carbon numbers, m expresses integers of 1 to 3 and k expresses 0 or
1.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-75654

(P2002-75654A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | キーワード(参考) |
|------------------------------|-------|---------------|-------------|
| H 0 5 B 33/22 | | H 0 5 B 33/22 | D 3 K 0 0 7 |
| C 0 8 G 65/34 | | C 0 8 G 65/34 | 4 J 0 0 5 |
| C 0 9 K 11/06 | 6 9 0 | C 0 9 K 11/06 | 6 9 0 |
| H 0 1 L 51/00 | | H 0 5 B 33/14 | A |
| H 0 5 B 33/14 | | H 0 1 L 29/28 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 25 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2000-256801(P2000-256801)

(22) 出願日 平成12年8月28日(2000.8.28)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 廣瀬 英一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 奥田 大輔

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

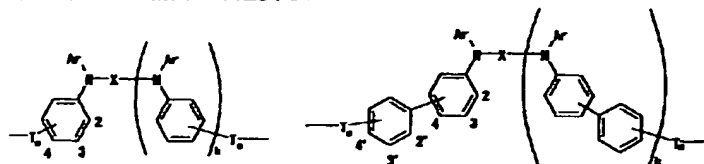
(57) 【要約】

【課題】 発光時の安定性、保存安定性、溶解性、相溶性に優れた電荷輸送性ポリマーを用い、発光強度が大きいと共に、繰り返し使用しても安定した性能を発揮し、製造が容易な有機電界発光素子の提供。

【解決手段】 少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極間に、一つ又は複数の有機化合物層が挟持されてなる有機電界発光素子において、該有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式 (I-1) 及び (I-2) で示される構造から選択され

た少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリマーを1種以上含有することを特徴とする有機電界発光素子である。式中、Arは、置換もしくは未置換の芳香環数3～10の1価の多核芳香環等を表し、Xは、置換又は未置換の2価の芳香族基を表し、Tは、炭素数1～6の2価の直鎖状炭化水素基等を表し、mは1～3の整数を表し、kは0又は1を表す。

【化1】



一般式 (I-1)

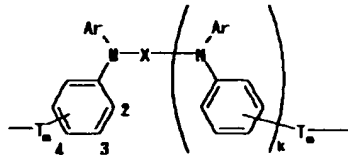
一般式 (I-2)

1

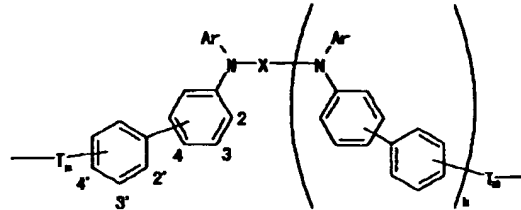
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極間に、一つ又は複数の有機化合物層が挟持されてなる有機電界発光素子において、該有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式 *



一般式(I-1)



一般式(I-2)

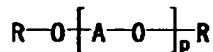
(一般式(I-1)及び(I-2)中、Arは、置換もしくは未置換の芳香環数3~10の1価の多核芳香環、又は置換もしくは未置換の芳香環数2~10の1価の縮合芳香環を表し、Xは、置換又は未置換の2価の芳香族基を表し、Tは、炭素数1~6の2価の直鎖状炭化水素基、又は炭素数2~10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表し、mは1~3の整数を表し、kは0又は1を表す。)

【請求項2】 透明電極上に、前記有機化合物層として、一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルを1種以上含有する正孔輸送層と、発光層とをこの順に有する請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 前記有機化合物層が単層である請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 前記電荷輸送性ポリエーテルが、下記一般式(II)で表されるポリエーテルである請求項1から3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化2】



一般式(II)

(一般式(II)中、Aは、前記一般式(I-1)及び(I-2)で表される構造の少なくとも1種を表し、Rは、水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアール基、又は置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、pは5~5000の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光する素子に関し、詳しくは、表示素子、バックライト、照明光源、電子写真用露光装置、標識、看板等の分野に好適に使用できる有機電界発光素子※50

* (I-1) 及び (I-2) で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルを1種以上含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

※に関する。

【0002】

【従来の技術】 電界発光素子は、自発光性の全固体素子であり、視認性が高く衝撃にも強いので、広く応用が期待されている。現在は無機蛍光体を用いたものが主流であり広く使用されているが、駆動に200V以上の交流電圧を必要とするためランニングコストが高く、また輝度が不十分である等の問題点を有している。一方、有機化合物を用いた電荷発光素子研究は、最初アントラセン等の単結晶を用いて始まったが、膜厚が1mm程度と厚く、100V以上の駆動電圧が必要であった。そのため蒸着法による薄膜化が試みられている(Thin Solid Films, 94, 171(1982))。これら素子の発光は、電極の一方から電子が注入され、もう一方の電極から正孔が注入されることにより、素子中の発光材料が高いエネルギー準位に励起され、励起された発光体が基底状態に戻る際の余分なエネルギーを光として放出する現象である。しかしながら、駆動電圧が30Vと未だ高く、また、膜中における電子・正孔キャリアの密度が低く、キャリアの再結合によるフォトン生成確率が低いので十分な輝度が得られず、実用化には至らなかった。

【0003】ところが1997年にTangらにより、透明基板上に正孔輸送性有機低分子化合物と電子輸送能を持つ発光性有機低分子化合物を真空蒸着法により極めて薄い薄膜を順次積層した機能分離型の有機電界発光素子で、10V程度の低電圧で1000cd/m²以上の高輝度が得られるものが報告(Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)、特開昭59-194393号公報)され、以来、有機電荷発光素子の研究・開発が活発に行われている。これら積層構造の電界発光素子は、有機発光体と電荷輸送性の有機物(電荷輸送材料)、及び電極を積層した構造であり、それぞれの正孔と電子が電荷輸送材料中を移動して、再結合することにより発光する。有機発光体としては、8-キノリノ

ールアルミニウム錯体やクマリン化合物等、蛍光を発する有機色素等が用いられる。また、電荷輸送材料としては、N, N-ジ(m-トリル)N, N'-ジフェニルベンジジンや1, 1-ビス[N, N-ジ(p-トリル)アミノフェニル]シクロヘキサンといったジアミノ化合物や、4-(N, N-ジフェニル)アミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン化合物等が挙げられる。

【0004】しかしながら、有機電界発光素子は、高い発光特性を有しているが、発光時の安定性や保存安定性に問題がある。電界発光素子の有機物で形成される層は、数十から数百ナノメートルと非常に薄く、単位厚さあたりに加わる電圧は非常に高くなり、数mA/cm²という高い電流密度で駆動されるため大量のジュール熱を発生する。このため、蒸着によってアモルファスガラス状態で成膜された正孔輸送性低分子化合物や蛍光性有機低分子化合物が次第に結晶化して最後には融解し、輝度の低下や絶縁破壊が生じるという現象が多く見られ、その結果素子の寿命が低下するという問題を有していた。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気等による劣化が生じる。

【0005】そこで、電界発光素子の熱安定性に関する問題の解決のために、正孔輸送材料として安定なアモルファスガラス状態が得られるスターバーストアミン(第40回応用物理学関係連合講演会予稿集30a-SZK-14(1993))を用いたり、ポリフォスファゼンの側鎖にトリフェニルアミンを導入したポリマーを用いたり(第42回高分子討論会予稿集20J21(1993))した有機電界発光素子が報告されている。しかし、これら単独では正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルに起因するエネルギー障壁が存在するため、陽極からのホール注入性或いは発光層へのホール注入性を満足するものではない。また、前者のスターバーストアミンの場合、溶解性が小さいために精製が難しく純度を上げることが困難であることや、後者のポリマーの場合、高い電流密度が得られず十分な輝度が得られていない等の問題も存在する。

【0006】一方、これらの問題の解決を目指し、単層構造の電界発光素子についても研究・開発が進められ、ポリ(p-フェニレンビニレン)等の導電性高分子を用いたり(Nature, 357, 477(1992)等)、正孔輸送性ポリビニルカルバゾール中に電子輸送

材料と蛍光色素を混入した(第38回応用物理学関係連合講演会予稿集31p-G-12(1991))素子が提案されているが、未だ輝度、発光効率等有機低分子化合物を用いた積層型電界発光素子には及ばない。また、作製法においては、製造の簡略化、加工性、大面積化、コスト等の観点から塗布方式が望ましく、キャスト法によっても素子が得られることが報告されている(第50回応用物理学学会学術講演予稿集, 29p-ZP-5(1989)、第51回応用物理学学会学術講演予稿集, 28a-PB-7(1990))。しかし、電荷輸送材料の溶剤や樹脂に対する溶解性、相溶性が悪いため、結晶化しやすく製造上あるいは特性上に欠陥があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、発光時の安定性、保存安定性、溶解性、相溶性に優れた電荷輸送性ポリマーを用い、発光強度が大きいと共に、繰り返し使用しても安定した性能を発揮し、製造が容易な有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0008】

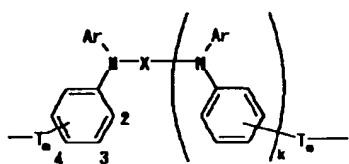
【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく電荷輸送性ポリマーに関し鋭意検討した結果、下記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルが、有機電界発光素子として好適な正孔注入特性、電荷移動度、薄膜形成能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極間に、一つ又は複数の有機化合物層が挟持されてなる有機電界発光素子において、該有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルを1種以上含有することを特徴とする有機電界発光素子である。

【0009】

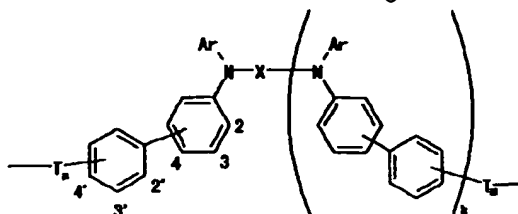
【化3】

5



一般式(I-1)

6



一般式(I-2)

【0010】(一般式(I-1)及び(I-2)中、Arは、置換もしくは未置換の芳香環数3~10の1個の多核芳香環、又は置換もしくは未置換の芳香環数2~10の1個の縮合芳香環を表し、Xは、置換又は未置換の2個の芳香族基を表し、Tは、炭素数1~6の2個の直鎖状炭化水素基、又は炭素数2~10の2個の分枝鎖状炭化水素基を表し、mは1~3の整数を表し、kは0又は1を表す。)

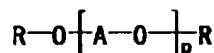
<2> 透明電極上に、前記有機化合物層として、一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルを1種以上含有する正孔輸送層と、発光層とをこの順に有する前記<1>に記載の有機電界発光素子である。

<3> 前記有機化合物層が単層である前記<1>に記載の有機電界発光素子である。

<4> 前記電荷輸送性ポリエーテルが、下記一般式(II)で表されるポリエーテルである前記<1>から<3>のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

【0011】

【化4】



一般式(II)

【0012】(一般式(II)中、Aは、前記一般式(I-1)及び(I-2)で表される構造の少なくとも1種を表し、Rは、水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、pは5~5000の整数を表す。)

【0013】本発明の有機電界発光素子によれば、発光*

*時の安定性、保存安定性、耐久性に優れたものとなる。

また、本発明の有機電界発光素子によれば、高輝度の出力が可能となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の有機電界発光素子は、一対の電極間に、一つ又は複数の有機化合物層を有してなり、更に必要に応じて、その他の層や部材を有してなる。

【0015】前記有機化合物層は、単層からなる場合には、その層中に、前記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルを1種以上含有し、2以上の複層からなる場合には、少なくとも一層に、前記電荷輸送性ポリエーテルを1種以上含有する。

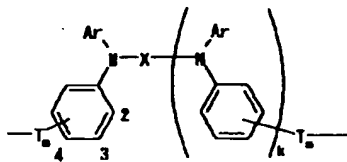
【0016】本発明の有機電界発光素子は、機能分離型のもの、例えば、透明電極上に、前記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルを含有する正孔輸送層、及び発光層をこの順で備えたものや、電荷輸送能と発光能を兼ね備えたもの、即ち、前記電荷輸送性ポリエーテルの他に発光材料を含有する電荷輸送能を持つ発光層を備えたもののいずれでもよい。前記有機化合物層は、前記電荷輸送性ポリエーテル以外の電荷輸送材料(正孔輸送材料、電子輸送材料)を更に含んでもよい。

【0017】以下、本発明に用いられる電荷輸送性ポリエーテルを構成する前記一般式(I-1)及び(I-2)で表される構造について詳しく説明する。

【0018】

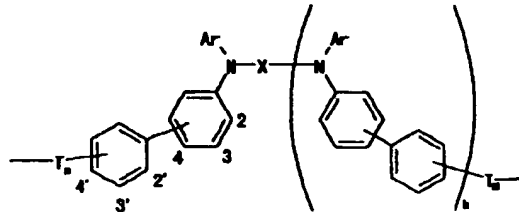
【化5】

7



一般式(I-1)

8



一般式(I-2)

【0019】一般式(I-1)及び(I-2)中、Arは、置換もしくは未置換の芳香環数3~10の1価の多核芳香環、又は置換もしくは未置換の芳香環数2~10の1価の縮合芳香環を表し、Xは、置換又は未置換の2価の芳香族基を表し、Tは、炭素数1~6の2価の直鎖状炭化水素基、又は炭素数2~10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表し、mは1~3の整数を表し、kは0又は1を表す。

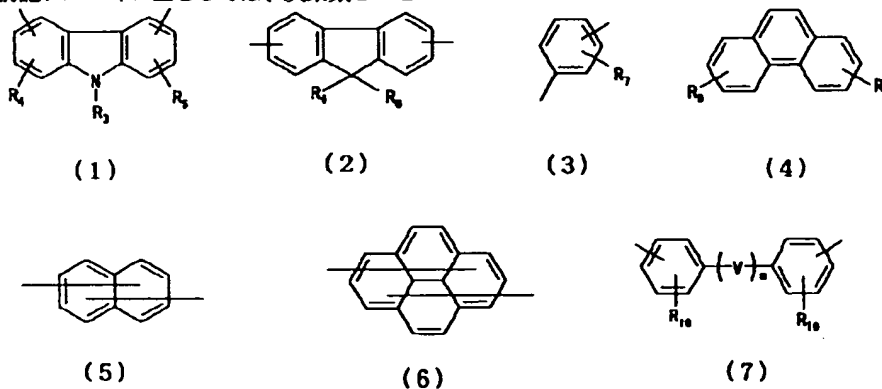
【0020】前記Arで表される多核芳香環又は縮合芳香環の置換基としては、例えば、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、置換アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。前記アルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。前記アルコキシ基としては、炭素数1~1*

*0のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。前記アリール基としては、炭素数6~20のものが好ましく、例えば、フェニル基、トルイル基等が挙げられる。前記アラルキル基としては、炭素数7~20のものが好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。置換アミノ基の置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、具体例は前述の通りである。

【0021】前記Xは、置換又は未置換の2価の芳香族基を表し、具体的には下記の式(1)~(7)から選択された基が好ましく挙げられる。

【0022】

【化6】



【0023】式中、R3は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、置換もしくは未置換のフェニル基、又は置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、R4~R10は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、置換もしくは未*

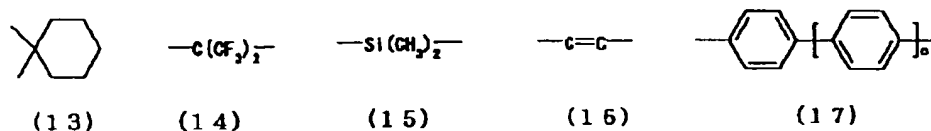
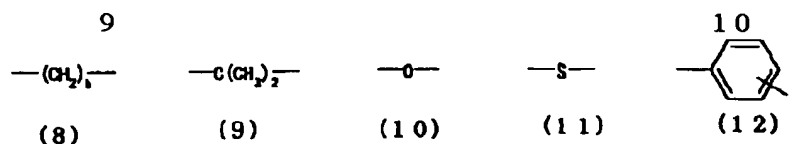
※置換のフェニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表し、aは0又は1を表し、Vは下記の式(8)~(17)から選択された基を表す。

【0024】

【化7】

(6)

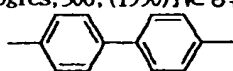
特開2002-75654



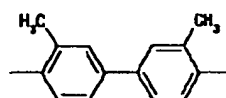
【0025】bは1～10の整数を表し、cは1～3の整数を表す。なかでも、前記Xが下記構造式(A)又は(B)で示されるビフェニレン構造を有する場合、The Sixth International Congress on Advances in Non-impact Printing Technologies, 306, (1990)にも報告さ * ることから、特に好ましい。

【0026】

【化8】



(A)



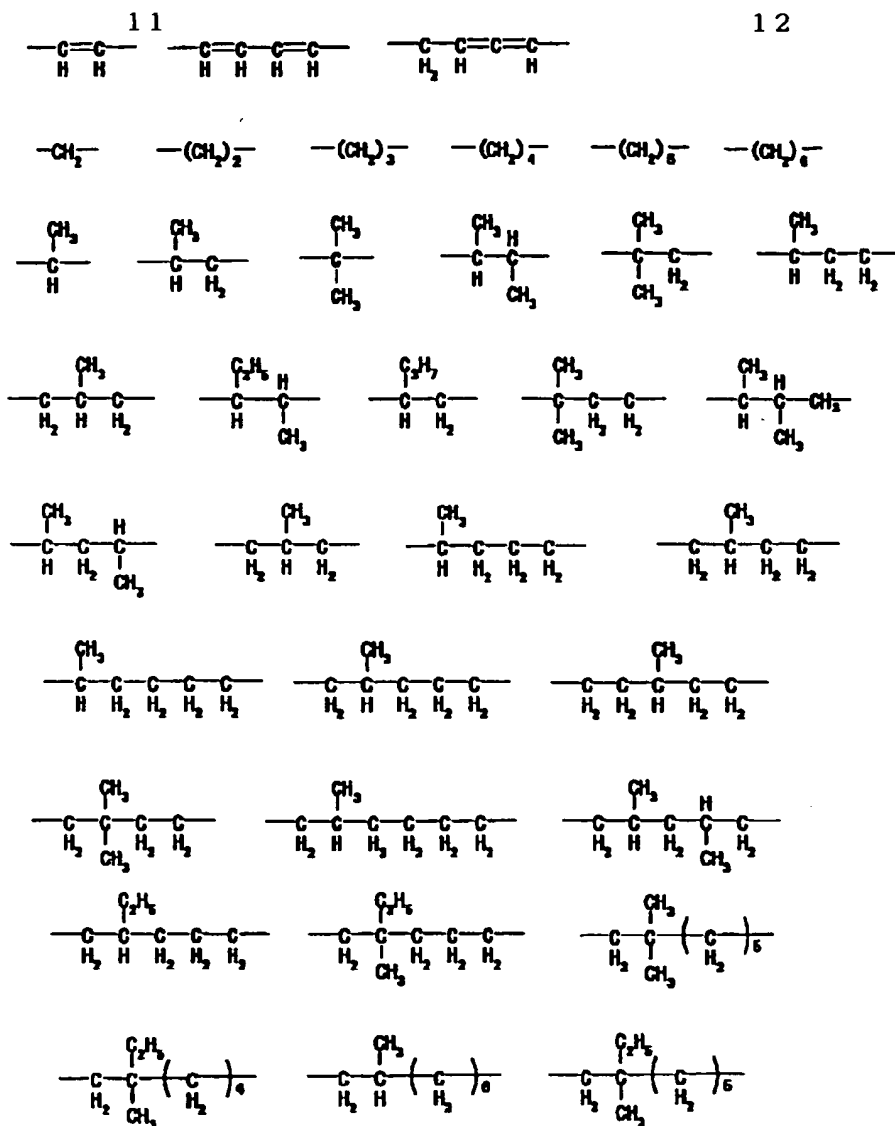
(B)

【0027】前記Tは、炭素数1～6の2価の直鎖状炭化水素基、又は炭素数2～10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表し、好ましくは炭素数が2～6の2価の直鎖状炭化水素基及び炭素数3～7の2価の分枝鎖状炭化水素※

※基より選択される。以下に、好ましい具体的な構造を示す。

【0028】

【化9】


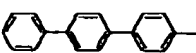

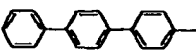



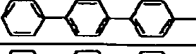

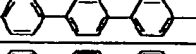

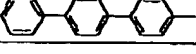

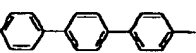
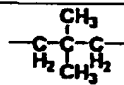





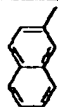

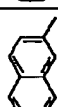

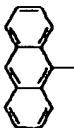

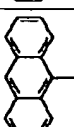
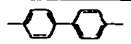



【0029】下記表1～表5に前記一般式(1-1)で表される構造の具体例を示し、下記表6～表9に前記一般式(1-2)で表される構造の具体例を示すが、本発明

*明は、これらの具体例に限定されるものではない。

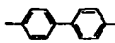

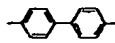

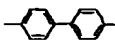

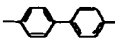
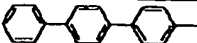
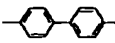
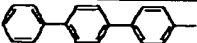
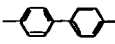
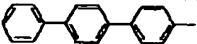
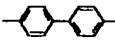

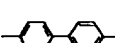
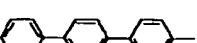
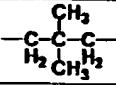
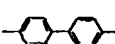

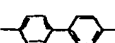

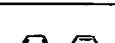

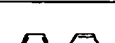

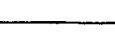

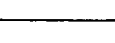





【0030】

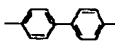

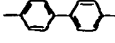

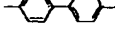

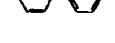







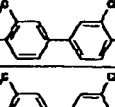
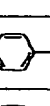
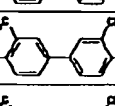

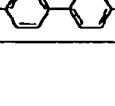
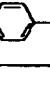




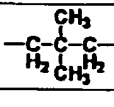
【表1】

| 構造 | k | X | Ar | 結合位置 | T |
|-----|---|---|---|------|---|
| 1. | 0 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2-$ |
| 2. | 0 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 3. | 0 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2-$ |
| 4. | 0 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 5. | 0 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2-$ |
| 6. | 0 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 7. | 0 |  |  | 4 |  |
| 8. | 0 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2-$ |
| 9. | 0 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 10. | 0 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2-$ |
| 11. | 0 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 12. | 0 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2-$ |
| 13. | 0 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 14. | 1 |  |  | 2 | $-\text{CH}_2-$ |

【0031】

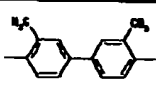

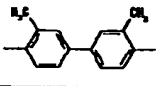

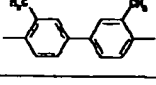

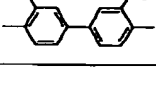

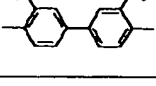

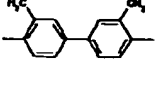

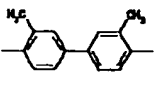

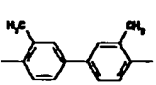

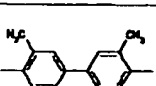

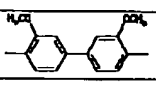
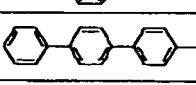
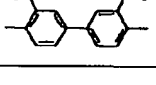

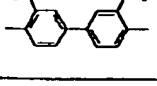

* * 【表2】

| 構造 | k | X | Ar | 結合位置 | T |
|-----|---|---|---|------|---|
| 15. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2-$ |
| 16. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2-$ |
| 17. | 1 |  |  | 2 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 18. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 19. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 20. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 21. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 22. | 1 |  |  | 4 |  |
| 23. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2-$ |
| 24. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2-$ |
| 25. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 26. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 27. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 28. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 29. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2-$ |
| 30. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2-$ |

| 構造 | k | X | Ar | 結合位置 | T |
|-----|---|---|---|------|---|
| 31. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 32. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 33. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 34. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 35. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 36. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2-$ |
| 37. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 38. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2-$ |
| 39. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2-$ |
| 40. | 1 |  |  | 3 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 41. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 42. | 1 |  |  | 4 |  |


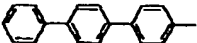
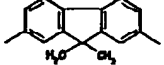

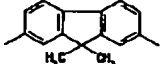

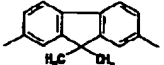

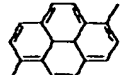
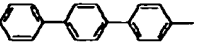
【0033】

* * 【表4】

| 構造 | k | X | Ar | 結合位置 | T |
|-----|---|---|---|------|------------------------------------|
| 43. | 1 |  |  | 3 | -CH ₂ - |
| 44. | 1 |  |  | 4 | -CH ₂ - |
| 45. | 1 |  |  | 3 | -CH ₂ CH ₂ - |
| 46. | 1 |  |  | 4 | -CH ₂ CH ₂ - |
| 47. | 1 |  |  | 3 | -CH ₂ - |
| 48. | 1 |  |  | 4 | -CH ₂ - |
| 49. | 1 |  |  | 3 | -CH ₂ CH ₂ - |
| 50. | 1 |  |  | 4 | -CH ₂ CH ₂ - |
| 51. | 1 |  |  | 4 | -CH ₂ CH ₂ - |
| 52. | 1 |  |  | 4 | -CH ₂ CH ₂ - |
| 53. | 1 |  |  | 4 | -CH ₂ CH ₂ - |
| 54. | 1 |  |  | 4 | -CH ₂ CH ₂ - |




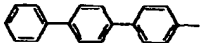





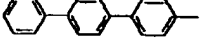
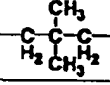









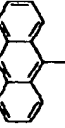

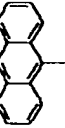
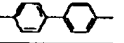
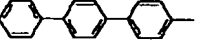
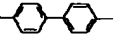
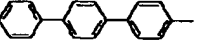
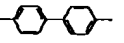
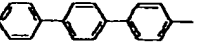
【0034】

* * 【表5】

| 21 | | 22 | | | |
|-----|---|---|---|------|----------------------------|
| 構造 | k | X | Ar | 結合位置 | T |
| 55. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2-$ |
| 56. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 57. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 58. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 59. | 1 |  |  | 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |

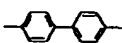
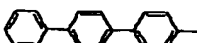
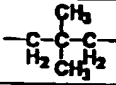
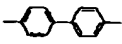

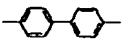

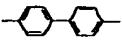

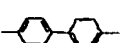



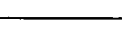





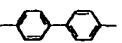


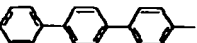
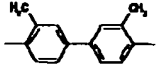
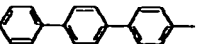
【0035】

* * 【表6】

| 構造 | k | X | Ar | 結合位置 | T |
|-----|---|---|---|------|---|
| 60. | 0 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2-$ |
| 61. | 0 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 62. | 0 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2-$ |
| 63. | 0 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 64. | 0 |  |  | 4,4' |  |
| 65. | 0 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2-$ |
| 66. | 0 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 67. | 0 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2-$ |
| 68. | 0 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 69. | 0 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2-$ |
| 70. | 0 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 71. | 1 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2-$ |
| 72. | 1 |  |  | 4,4' | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 73. | 1 |  |  | 4,4' | $-(\text{CH}_2)_4-$ |

【0036】

* * 【表7】

| 構造 | k | X | Ar | 結合位置 | T |
|-----|---|---|---|------|---|
| 74. | 1 |  |  | 4,4' |  |
| 75. | 1 |  |  | 4,4' | -CH ₂ - |
| 76. | 1 |  |  | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 77. | 1 |  |  | 4,4' | -(CH ₂) ₄ - |
| 78. | 1 |  |  | 4,4' | -CH ₂ - |
| 79. | 1 |  |  | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 80. | 1 |  |  | 4,4' | -(CH ₂) ₄ - |
| 81. | 1 |  |  | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 82. | 1 |  |  | 4,4' | -CH ₂ - |
| 83. | 1 |  |  | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 84. | 1 |  |  | 4,4' | -CH ₂ - |
| 85. | 1 |  |  | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |

| 構造 | k | X | Ar | 結合位置 | T |
|-----|---|---|----|------|------------------------------------|
| 86. | 1 | | | 4,4' | |
| 87. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ - |
| 88. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 89. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ - |
| 90. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 91. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 92. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 93. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 94. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 95. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ - |
| 96. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 97. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |

【0038】

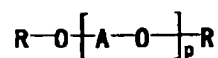
* * 【表9】

| 構造 | k | X | Ar | 結合位置 | T |
|-----|---|---|----|------|------------------------------------|
| 98. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |
| 99. | 1 | | | 4,4' | -CH ₂ CH ₂ - |

【0039】前記一般式 (I-1) 及び (I-2) で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルとしては、下記一般式 (II) で表されるものが好適に使用される。

【0040】

※【化10】



一般式 (II)

※50 【0041】一般式 (II) 中、Aは、前記一般式 (I-

29

1) 及び (I-2) で表される構造の少なくとも1種を表し、一つのポリマー中に2種類以上の構造Aが含まれてもよい。一般式 (II) 中、Rは、水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。前記アルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。前記アリール基としては、炭素数6~20のものが好ましく、例えば、フェニル基、トルイル基等が挙げられる。前記アラルキル基としては、炭素数7~20のものが好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。また、置換アリール基、置換アラルキル基の置換基としては、例えば、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。一般式 (II) 中、pは、5~5000の整数を表す。本発明で用いられる前記電荷輸送性ポリエーテルの重量平均分子量Mwは、10000~300000の範囲にあるものが好ましい。下記表10及び表11に、前記一般式 (II) で表される電荷輸送性ポリエーテルの具体例を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。尚、表10及び11中、モノマーの番号は、前記表1~表9に示した一般式 (I-1) 又は (I-2) で表される構造の番号を表し、mは、一般式 (I-1) 及び (I-2) におけるmを意味する。

【0042】

【表10】

30

| 化合物 | モノマー | | m | p |
|------|------|-----|---|-----|
| | モノマー | 比率 | | |
| (1) | 1 | — | 1 | 90 |
| (2) | 2 | — | 1 | 100 |
| (3) | 4 | — | 1 | 135 |
| (4) | 4 | — | 1 | 45 |
| (5) | 4 | — | 2 | 30 |
| (6) | 4 | — | 1 | 60 |
| (7) | 4 | — | 1 | 35 |
| (8) | 4 | — | 1 | 15 |
| (9) | 4 | — | 1 | 15 |
| (10) | 5 | — | 1 | 155 |
| (11) | 5 | — | 2 | 50 |
| (12) | 6 | — | 1 | 150 |
| (13) | 7 | — | 1 | 30 |
| (14) | 8 | — | 2 | 25 |
| (15) | 9 | — | 1 | 120 |
| (16) | 10 | — | 1 | 150 |
| (17) | 10 | — | 1 | 15 |
| (18) | 10 | — | 1 | 20 |
| (19) | 10 | — | 1 | 20 |
| (20) | 10 | — | 1 | 20 |
| (21) | 11 | — | 1 | 160 |
| (22) | 12 | — | 1 | 25 |
| (23) | 13 | — | 1 | 40 |
| (24) | 14 | — | 1 | 25 |
| (25) | 15 | — | 1 | 25 |
| (26) | 16 | — | 1 | 150 |
| (27) | 22 | — | 1 | 140 |
| (28) | 22 | — | 1 | 30 |
| (29) | 22 | — | 1 | 20 |
| (30) | 22 | — | 1 | 25 |
| (31) | 23 | — | 1 | 20 |
| (32) | 23 | — | 1 | 160 |
| (33) | 23 | — | 1 | 20 |
| (34) | 39 | — | 1 | 15 |
| (35) | 4 | — | 1 | 185 |
| (36) | 31 | — | 1 | 115 |
| (37) | 17 | — | 1 | 180 |
| (38) | 19 | — | 1 | 55 |
| (39) | 21 | — | 1 | 45 |
| (40) | 4/1 | 1/1 | 1 | 130 |
| (41) | 4/13 | 1/1 | 1 | 155 |
| (42) | 4/13 | 1/1 | 1 | 160 |

40 【0043】

【表11】

| 化合物 | モノマー | | m | p |
|------|--------|-------|---|-----|
| | モノマー | 比率 | | |
| (43) | 4/13 | 1/1 | 1 | 20 |
| (44) | 4/31 | 1/1 | 1 | 110 |
| (45) | 4/31 | 1/1 | 2 | 115 |
| (46) | 4/33 | 1/1 | 1 | 125 |
| (47) | 4/8/31 | 1/1/1 | 1 | 170 |
| (48) | 8/31 | 1/1 | 1 | 110 |
| (49) | 8/31 | 1/1 | 1 | 20 |
| (50) | 8/31 | 1/2 | 1 | 95 |
| (51) | 8/31 | 2/1 | 1 | 115 |

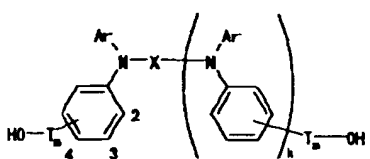
*【0044】前記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルは、下記一般式(III-1)及び(III-2)で表されるヒドロキシル基を有する電荷輸送性化合物を分子間で縮合させることによって、容易に製造することができる。

【0045】

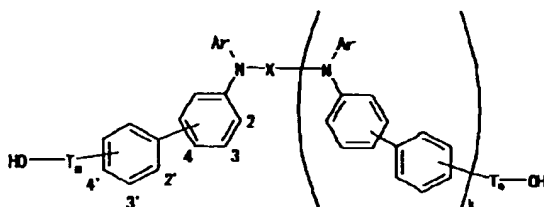
【化11】

10

*



一般式(III-1)



一般式(III-2)

【0046】一般式(III-1)及び(III-2)中、Ar、X、T、m、kは、前記一般式(I-1)及び(I-2)におけるAr、X、T、m、kとそれぞれ同義である。

【0047】例えば、以下のように前記電荷輸送性ポリマーを合成することができる。

① 前記電荷輸送性ポリエーテルは、上記一般式(III-1)及び/又は(III-2)のうち、2個のヒドロキシル基を有する電荷輸送性化合物(電荷輸送性モノマー)を加熱脱水縮合する方法によって合成することができる。この場合、無溶媒で電荷輸送性モノマーを加熱溶解し、水の脱離による重合反応を行う。その際、水の脱離による重合反応を促進させるため減圧下で反応させることが望ましい。また、溶媒を使用する場合は、水の除去のため、水と共沸する溶媒、例えば、トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、電荷輸送性モノマー1当量に対して、1~100当量、好ましくは2~50当量の範囲で用いられる。反応温度は任意に設定できるが、重合中に生成する水を除去するために、溶媒の沸点で反応させることが好ましい。重合が進まない場合には、反応系から溶媒を除去し、粘ちょう状態で加熱攪拌してもよい。

【0048】② 前記電荷輸送性ポリエーテルは、酸触媒として、p-トルエンスルホン酸、塩酸、硫酸、トリフルオロ酢酸等のプロトン酸、あるいは塩化亜鉛等のLewis酸を用い、脱水縮合する方法によって合成することもできる。この場合、電荷輸送性モノマー1当量に対して、酸触媒を1/10000~1/10当量、好ましくは1/1000~1/50当量の範囲で用いる。重合中に生成する水を除去するために、水と共沸可能な溶剤を※50

20※用いることが好ましい。溶剤としては、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、電荷輸送性モノマー1当量に対して、1~100当量、好ましくは2~50当量の範囲で用いられる。反応温度は任意に設定できるが、重合中に生成する水を除去するために、溶剤の沸点で反応させることが好ましい。

【0049】③ 前記電荷輸送性ポリエーテルは、イソシアン化シクロヘキシル等のイソシアン化アルキル、シアン化シクロヘキシル等のイソシアン化アルキル、シアン酸p-トリルや2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン等のシアン酸エステル、ジクロロヘキシルカルボジイミド(DCC)、トリクロロアセトニトリル等の縮合剤を用いる方法によっても合成することができる。この場合、縮合剤は、電荷輸送性モノマー1当量に対して、1/2~10当量、好ましくは1~3当量の範囲で用いられる。溶剤として、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、電荷輸送性モノマー1当量に対して、1~100当量、好ましくは2~50当量の範囲で用いられる。反応温度は任意に設定できるが、室温から溶剤の沸点で反応させることが好ましい。上記①、②及び③の合成法のうち、異性化や副反応が起こりにくいことから、合成法①及び③が好ましい。特に、合成法③が反応条件がより穏和なことから好ましい。

【0050】反応終了後、溶剤を用いなかった場合は溶解可能な溶剤に溶解させる。溶剤を用いた場合には、そのまま、メタノール、エタノール等のアルコール類や、アセトン等の前記電荷輸送性ポリエーテルが溶解しにくい貧溶剤中に滴下し、電荷輸送性ポリエーテルを析出させ、電荷輸送性ポリエーテルを分離した後、水や有機溶

剤で十分に洗浄し、乾燥させる。更に必要であれば、適当な有機溶剤に溶解させ、貧溶剤中に滴下し、電荷輸送性ポリエーテルを析出させる再沈澱処理を繰り返してもよい。再沈澱処理の際には、メカニカルスターラー等で、効率よく攪拌しながら行うことが好ましい。再沈澱処理の際に電荷輸送性ポリエーテルを溶解させる溶剤は、前記電荷輸送性ポリエーテル1当量に対して、1～100当量、好ましくは2～50当量の範囲で用いられる。また、貧溶剤は前記電荷輸送性ポリエーテル1当量に対して、1～1000当量、好ましくは10～500当量の範囲で用いられる。更に、上記反応において、電荷輸送性モノマーを2種以上、好ましくは2～5種、更に好ましくは2～3種用いることにより、共重合ポリマーの合成も可能である。異種の電荷輸送性モノマーを共重合することによって、電気特性、成膜性、溶解性を制御することができる。

【0051】前記電荷輸送性ポリエーテルの重合度は、低すぎると成膜性に劣り、強固な膜が得られにくく、また、高すぎると溶剤への溶解度が低くなり、加工性が悪くなるため、5～5000の範囲に設定され、好ましくは10～3000、より好ましくは15～1000の範囲である。

【0052】前記電荷輸送性ポリエーテルの末端基は、前記電荷輸送性モノマーと同様にヒドロキシル基、即ち、前記一般式(II)におけるRが水素原子であってもよいが、溶解性、成膜性、モビリティ等のポリマー物性に影響を及ぼす場合には、末端基Rを修飾し物性を制御することができる。例えば、末端のヒドロキシル基を、硫酸アルキル、ヨウ化アルキル等でアルキルエーテル化することができる。具体的な試薬としては、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル等から任意に選ぶことができ、末端のヒドロキシル基に対し1～3当量、好ましくは1～2当量の範囲で用いる。その際、塩基触媒を用いることができるが、塩基触媒として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、ナトリウム金属等から任意に選ぶことができ、末端のヒドロキシル基に対し～3当量、好ましくは1～2当量の範囲で用いる。反応温度は、0℃から使用する溶剤の沸点で行うことができる。

【0053】また、その際用いる溶剤として、ベンゼン、トルエン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の不活性溶剤から選んだ単独溶剤、あるいは2～3種の混合溶剤が使用できる。また、反応によっては、相間移動触媒としてテトラ-n-ブチルアンモニウムアイオダイド等の第4級アンモニウム塩を使用することもできる。また、末端のヒドロキシル基を酸ハロゲン化物を用いアシル化して、基Rをアシル基にすることもできる。酸ハロゲン化物は特に限定するものでは

ないが、例えば、アクリロイルクロリド、クロトノイルクロリド、メタクリロイルクロリド、n-ブチルクロリド、2-フロイルクロリド、ベンゾイルクロリド、シクロヘキサカルボニルクロリド、エナンチルクロリド、フェニルアセチルクロリド、o-トルオイルクロリド、m-トルオイルクロリド、p-トルオイルクロリド等が挙げられ、末端のヒドロキシル基に対し1～3当量、好ましくは1～2当量の範囲で用いる。

【0054】その際、塩基触媒を用いることができるが、塩基触媒としては、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等から任意に選ぶことができ、酸クロリドに対し1～3当量、好ましくは1～2当量の範囲で用いる。その際用いる溶剤として、ベンゼン、トルエン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等が挙げられる。反応は、0℃から溶剤の沸点で行うことができる。更に、無水酢酸等の酸無水物を用いてもアシル化することができる。溶剤を用いる場合は、具体的には、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の不活性溶剤を使用することができる。反応は、0℃から溶剤の沸点で行うことができる。

【0055】そのほか、モノイソシアネートを用い、末端にウレタン残基(—CONH—R')を導入することができる。具体的なモノイソシアネートとしては、イソシアン酸ベンジルエステル、イソシアン酸n-ブチルエステル、イソシアン酸t-ブチルエステル、イソシアン酸シクロヘキシルエステル、イソシアン酸2,6-ジメチルエステル、イソシアン酸エチルエステル、イソシアン酸イソプロピルエステル、イソシアン酸2-メトキシフェニルエステル、イソシアン酸4-メトキシフェニルエステル、イソシアン酸n-オクタデシルエステル、イソシアン酸フェニルエステル、イソシアン酸i-プロピルエステル、イソシアン酸m-トリルエステル、イソシアン酸p-トリルエステル、イソシアン酸1-ナフチルエステル等から任意に選ぶことができ、末端のヒドロキシル基に対し1～3当量、好ましくは1～2当量の範囲で用いる。

【0056】その際用いる溶剤として、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を挙げるることができる。反応温度は、0℃から使用溶剤の沸点で行うことができる。反応が進みにくい場合は、ジラウリン酸ジブチルスズ(II)、オクチル酸スズ(II)、ナフテン酸鉛等の金属化合物、あるいはトリエチルアミン、トリメチルアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジン等の3級アミンを触媒として添加することもできる。

【0057】次に、本発明の有機電界発光素子における有機化合物層の層構成及び一対の電極について説明す

る。本発明において、有機化合物層が一つの場合は、該有機化合物層は発光層を意味する。また、有機化合物層が複数の場合は、その一つが発光層であり、他の有機化合物層は、正孔輸送層、電子輸送層、或いは正孔輸送層と電子輸送層よりなるものを意味する。

【0058】図1及び図2は、本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を説明するための概略断面図である。本発明は、これらの層構成に限定されるものではない。図1は、有機化合物層が複数の場合の一例であり、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、正孔輸送層3、発光層4、及び背面電極6がこの順に形成されている。図2は、有機化合物層が1つの場合の例であり、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、電荷輸送能を持つ発光層5、及び背面電極6がこの順に形成されている。本発明で使用する電極は、少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極であれば、特に制限されることはない。

【0059】図1及び図2における透明絶縁体基板1は、発光を取り出すため透明なものが好ましく、ガラス、プラスチックフィルム等が用いられる。透明であるということは、可視領域の光の透過率が10%以上であることを示しており、更に透過率が75%以上であることが好ましい。

【0060】図1及び図2における透明電極2は、前記透明絶縁体基板と同様に発光を取り出すため透明であって、かつ正孔の注入を行うため仕事関数の大きなものがよく、仕事関数が4 eV以上のものが好ましい。具体例として、酸化スズインジウム(ITO)、酸化スズ(NESA)、酸化インジウム、酸化亜鉛等の酸化膜、及び蒸着或いはスパッタされた金、白金、パラジウム等が用いられる。電極のシート抵抗は、低いほど好ましく、数百 Ω/\square 以下が好ましい。また、透明絶縁体基板同様に、可視領域の光の透過率が10%以上で、更に透過率が75%以上であることが好ましい。

【0061】前記一般式(1-1)及び(1-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルを少なくとも1種以上含有する有機化合物層は、図1に示す有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層3であり、また、図2に示す有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層5である。但し、図1における発光層4が、前記電荷輸送性ポリエーテルを含有し

ていてもよい。

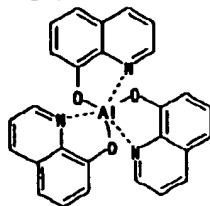
【0062】図1に示す有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層3は、前記電荷輸送性ポリエーテルの単独で形成されていてもよいが、正孔移動度を調節するために、テトラフェニレンジアミン誘導体を1重量%ないし50重量%の範囲で混合させて形成されていてもよい。更に、成膜性の向上、ピンホール防止等のため、適切な樹脂(ポリマー)、添加剤を加えてもよい。具体的な樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂等を用いることができる。また、添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を用いることができる。

【0063】図1における発光層4には、固体状態で高い蛍光量子収率を示す化合物が発光材料として用いられる。また、上述のように、発光層4は、前記電荷輸送性ポリエーテルを含有していてもよい。前記発光材料が有機低分子の場合、真空蒸着法により、又は低分子と樹脂を含む溶液もしくは分散液を塗布・乾燥することにより、良好な薄膜形成が可能であることが条件である。ここで用いる樹脂としては、上記正孔輸送層の場合に例示したものが適用できる。また、前記発光材料が高分子の場合、それ自身を含む溶液又は分散液を塗布・乾燥することにより、良好な薄膜形成が可能であることが条件である。好適には、有機低分子の場合、キレート型有機金属錯体、多核又は縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、スチリルアアリーレン誘導体、シロール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体等が、高分子の場合、ポリパラフェニレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセチレン誘導体等が用いられる。発光材料の好適な具体例として、下記の化合物(IV-1)~化合物(IV-15)が挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0064】

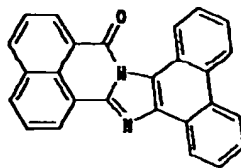
【化12】

37

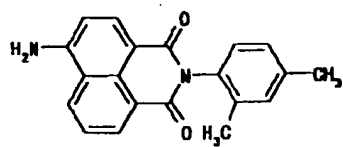


(IV-1)

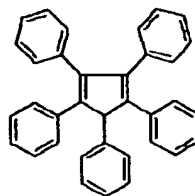
38



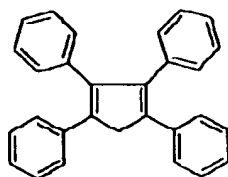
(IV-2)



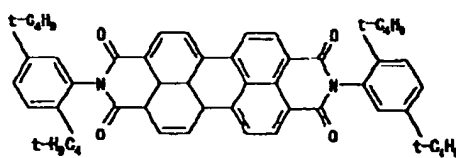
(IV-3)



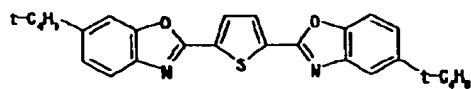
(IV-4)



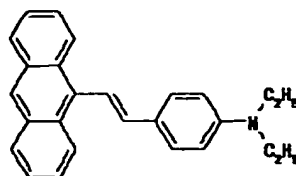
(IV-5)



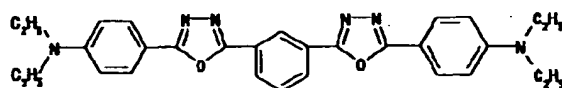
(IV-6)



(IV-7)



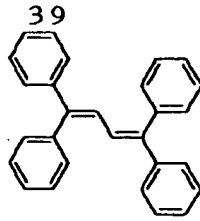
(IV-8)



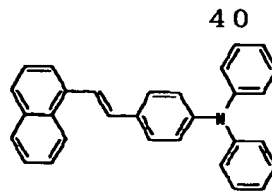
(IV-9)

【0065】

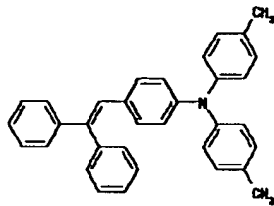
* * 【化13】



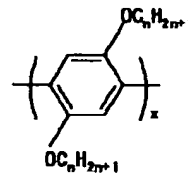
(IV-10)



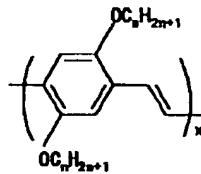
(IV-11)



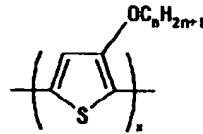
(IV-12)



(IV-13)



(IV-14)



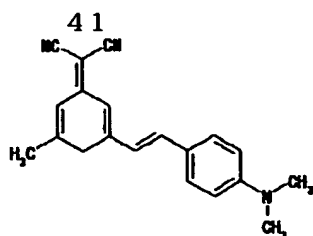
(IV-15)

【0066】また、有機電界発光素子の耐久性向上或いは発光効率の向上を目的として、上記の発光材料中にゲスト材料として、発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。真空蒸着によって発光層を形成する場合、共蒸着によってドーピングを行い、溶液又は分散液を塗布・乾燥することで発光層を形成する場合、溶液又は分散液中に混合することでドーピングを行う。発光層における色素化合物のドーピングの割合としては0.001～40重量%程度、好ましくは0.001～10重量%程度である。このようなドーピングに用いられる*

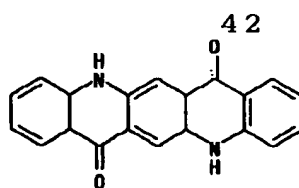
30 * 色素化合物としては、発光材料との相容性がよく、かつ発光層の良好な薄膜形成を妨げない有機化合物が用いられ、好適にはDCM誘導体、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、ホルフィリン等が用いられる。前記色素化合物の好適な具体例として、下記の化合物(V-1)～(V-4)が挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0067】

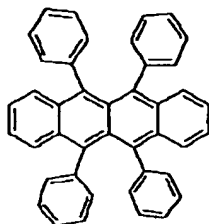
【化14】



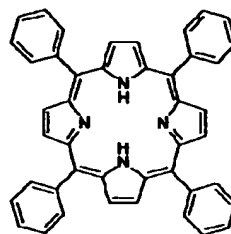
(V-1)



(V-2)



(V-3)



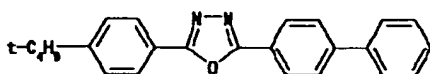
(V-4)

【0068】また、発光材料として、真空蒸着や溶液又は分散液を塗布・乾燥することが可能であるが良好な薄膜を形成しない場合や、明確な電子輸送性を示さないものを用いる場合には、有機電界発光素子の耐久性向上或いは発光効率の向上を目的として、発光層4と背面電極6との間に電子輸送層を設けてもよい。このような電子輸送層に用いられる電子輸送材料としては、真空蒸着法により良好な薄膜形成が可能な有機化合物が好ましく、好適にはオキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキ*

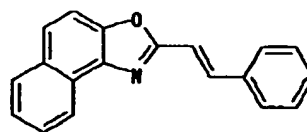
20*シド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体等が用いられる。更に、前記正孔輸送層と同様に、適切な樹脂、添加剤を加えてもよい。ここで用いる樹脂としては、前記正孔輸送層の場合に例示したものが適用できる。前記電子輸送材料の好適な具体例として、下記の化合物(VI-1)～(VI-3)が挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0069】

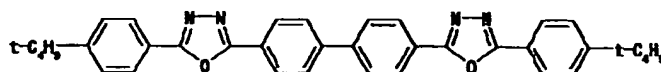
【化15】



(VI-1)



(VI-2)



(VI-3)

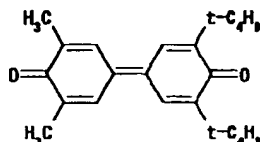
【0070】図2に示す有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層5は、少なくとも前記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルに、発光材料を50重量%以下混合させた有機化合物層であり、発光材料としては前記化合物(IV-1)～(IV-15)が好適に用いられる。また、有機電界発光素子に注入される正孔と電*

※子のバランスを調節するために、電子輸送材料を1～50重量%分散させてもよく、或いは電荷輸送能を持つ発光層5と背面電極6との間に、電子輸送材料よりなる電子輸送層を挿入してもよい。このような電子輸送材料としては、前記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルと強い電子相互作用を示さない有機化合物が用いられ、好適

には下記の化合物(VII)が用いられるが、これに限られるものではない。同様に電荷移動度を調節するために、テトラフェニレンジアミン誘導体を適量同時に分散させて用いてもよい。更に、図1における正孔輸送層と同様に、適切な樹脂、添加剤を加えてもよい。ここで用いる樹脂としては、前記正孔輸送層の場合に例示したものが適用できる。また、発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。

【0071】

【化16】



(VII)

【0072】図1及び図2における背面電極6には、真空蒸着可能で、電子注入を行うため仕事関数の小さな金属が使用されるが、特に好ましくはマグネシウム、アルミニウム、銀、インジウム及びこれらの合金である。

【0073】これら本発明の有機電界発光素子において、前記正孔輸送層3は、前記一般式(Ⅰ-1)及び(Ⅰ-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテル、更に必要に応じて、電子輸送材料、正孔輸送材料を用い、また、前記発光層4は、発光材料、更に必要に応じて、色素化合物、前記電荷輸送性ポリエーテル、電子輸送材料、正孔輸送材料を用い、また、前記電荷輸送能を持つ発光層5は、前記電荷輸送性ポリエーテル、発光材料、更に必要に応じて、色素化合物、電子輸送材料、正孔輸送材料を用い、適切な有機溶媒に溶解或いは分散し、得られた塗布液を用いて前記透明電極上にスピンコーティング法、キャスト法、ディップ法等を用いて成膜することによって形成される。尚、前記発光層4は、前記電荷輸送性ポリエーテルを含まない場合には、真空蒸着によって成膜することもできる。

【0074】用いる溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、ベンジルアルコール、アセトン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン等を用いることができる。これらは、単独或いは2種以上混合して用いることができる。前記正孔輸送層3及び前記発光層4の層厚は、材料にもよるが0.005~10μm程度で、0.01~5μmが好ましい。層厚が薄すぎるとピンホールを生じ、発光素子においてダークスポットを発生し、層厚が厚すぎると内部抵抗が上昇し、駆動電圧が大きくなる不具合が生じる。

【0075】次いで、上記のようにして形成された前記電荷輸送性ポリエーテルを含む層の上に、各有機電界発光素子の層構成に応じて、電子輸送材料を含む電子輸送

層を真空蒸着法を用いて形成することができる。また、前記正孔輸送層の場合と同様に適切な有機溶媒に溶解或いは分散し、得られた塗布液を用いてスピンコーティング法、キャスト法、ディップ法等を用いて成膜することもできる。この場合、溶媒は前記正孔輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0076】更に背面電極を形成する。また、素子の水分や酸素による劣化を防ぐために保護層を設けてもよい。具体的な保護層の材料としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al等の金属、MgO、SiO₂、TiO₂等の金属酸化物、ポリエチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ重合法、CVD法、コーティング法が適用できる。

【0077】以上により、容易に有機電界発光素子を作製することが可能である。積層する電子輸送能を持つ発光層及び電子輸送層の層厚は、各々10μm以下、好ましくは0.005~5μmの範囲である。層厚が薄すぎるとピンホールを生じ、素子においてダークスポットを発生し、層厚が厚すぎると内部抵抗が上昇し、駆動電圧が大きくなる不具合が生じる。本発明の有機電界発光素子は、一対の電極間に、例えば、4~20Vで、電流密度1~200mA/cm²の直流電圧を印加することによって発光させることができる。

【0078】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

(実施例1)図1に示す構成と同様の有機電界発光素子を作製した。まず、2mm幅の短冊型にエッチングしたITOガラス基板(透明絶縁体基板1上に透明電極2を形成したもの)をイソプロパノール(電子工業用、関東化学製)で超音波洗浄した後、スピンコーターで乾燥させた。前記基板に、有機化合物層として正孔輸送層3及び発光層4をこの順に形成した。即ち、正孔輸送層3として、前記一般式(Ⅱ)で表される電荷輸送性ポリエーテル〔(例示化合物(12))〕を5重量%ジクロロエタン溶液に調製し、0.1μmのPTFEフィルターで濾過した後、ディップ法により厚さ0.050μmの薄膜を形成した。また、発光層4として、発光材料である前記例示化合物(Ⅳ-1)を蒸着して、厚さ0.065μmの薄膜を形成した。続いてMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2mm幅、0.15μm厚の背面電極6をITO電極と交差するように形成した。作製した有機電界発光素子の有効面積は0.04cm²であった。

【0079】(実施例2)図2に示す構成と同様の有機電界発光素子を作製した。実施例1で用いた電荷輸送性ポリエーテル〔(例示化合物(12))〕1重量部、ポリ(N-ビニルカルバゾール)4重量部、発光材料である前記例示化合物(Ⅳ-1)0.1重量部を、10重量%ジクロロエタン溶液となるように調製し、0.1μmの

PTFEフィルターで濾過した。この溶液を用いて、2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板（透明絶縁体基板1上に透明電極2を形成したもの）上に、スピンコート法により膜厚約0.15μmの薄膜を形成し、電荷輸送能を持つ発光層5（有機化合物層）とした。充分乾燥させた後、Mg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2mm幅、0.15μm厚の背面電極6をITO電極と交差するように形成した。作製した有機電界発光素子の有効面積は0.04cm²であった。

【0080】（実施例3）実施例1と同様に、エッチング、洗浄したITOガラス基板に、正孔輸送層（有機化合物層）として、前記一般式（II）で表される電荷輸送性ポリエーテル〔（例示化合物（12））〕により厚さ0.050μmの薄膜を形成した。次に、発光層（有機化合物層）として、発光材料である前記例示化合物（IV-1）を蒸着により、厚さ0.065μmの薄膜を形成した。更に、電子輸送層（有機化合物層）として、電子輸送材料である前記例示化合物（VI-1）を蒸着により、厚さ0.030μmとなるように形成した。続いて、Mg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2mm幅、0.15μm厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。作製した有機電界発光素子の有効面積は0.04cm²であった。

【0081】（実施例4）実施例1において、前記一般式（II）で表される電荷輸送性ポリエーテル〔（例示化合物（12））〕の代わりに、前記一般式（II）で表される電荷輸送性ポリエーテル〔（例示化合物（17））〕を用いた以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0082】（実施例5）実施例2において、前記一般式（II）で表される電荷輸送性ポリエーテル〔（例示化合物（12））〕の代わりに、前記一般式（II）で表される電荷輸送性ポリエーテル〔（例示化合物（17））〕を用いた以外は、実施例2と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0083】（実施例6）実施例1において、前記一般式（II）で表される電荷輸送性ポリエーテル〔（例示化合物（12））〕の代わりに、前記一般式（II）で表される電荷輸送性ポリエーテル〔（例示化合物（18））〕を用いた以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

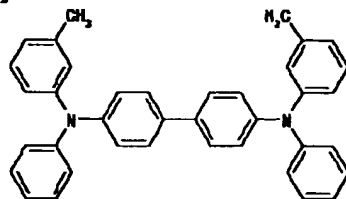
【0084】（実施例7）実施例1において、前記一般式（II）で表される電荷輸送性ポリエーテル〔（例示化合物（12））〕の代わりに、前記一般式（II）で表され

る電荷輸送性ポリエーテル〔（例示化合物（14））〕を用いた以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0085】（比較例1）実施例1において、前記一般式（II）で表される電荷輸送性ポリエーテル〔（例示化合物（12））〕の代わりに、下記構造式（VII）で表される化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0086】

10 【化17】



(VII)

【0087】（比較例2）電荷輸送性ポリマーとしてポリビニルカルバゾール（PVK）を2重量部、色素化合物である前記例示化合物（V-1）を0.1重量部、電子輸送材料である前記例示化合物（VI-1）を1重量部混合し、10重量%ジクロロエタン溶液を調製し、0.1μmのPTFEフィルターで濾過した。この溶液を用いて、2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、ディップ法により塗布して、膜厚約0.15μmの正孔輸送層（有機化合物層）を形成した。十分乾燥させた後、Mg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2mm幅、0.15μm厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。作製した有機電界発光素子の有効面積は0.04cm²であった。

【0088】＜評価＞以上のように作製した有機電界発光素子を、真空中（0.133Pa）でITO電極側をプラス（陽極）、Mg-Ag背面電極をマイナス（陰極）として直流電圧を印加し、発光について測定を行い、このときの最高輝度、及び発光色を評価した。それらの結果を下記表12に示す。また、乾燥窒素中で有機電界発光素子の発光寿命の測定を行った。発光寿命の評価は、初期輝度が50cd/m²となるように電流値を設定し、定電流駆動により輝度が初期値から半減するまでの時間を素子寿命（hour）とした。この時の駆動電流密度を素子寿命と共に下記表12に示す。

【0089】

【表12】

| 47 | | | 48 | |
|-------|------------------------------|-----|--------------------------------|----------------|
| | 最高輝度 (cd/m ²) | 発光色 | 駆動電流密度 (mA/m ²) | 素子寿命 (hour) |
| 実施例 1 | 1110 | 緑 | 8.5 | 30 |
| 実施例 2 | 1240 | 緑 | 7.3 | 32 |
| 実施例 3 | 980 | 緑 | 9.9 | 23 |
| 実施例 4 | 1120 | 緑 | 6.7 | 24 |
| 実施例 5 | 880 | 緑 | 8.2 | 32 |
| 実施例 6 | 1340 | 緑 | 8.5 | 28 |
| 実施例 7 | 760 | 緑 | 8.8 | 19 |
| 比較例 1 | 480 | 緑 | 9.5 | 18 |
| 比較例 2 | 450 | 赤 | 9.8 | 15 |

【0090】表12の結果から、前記一般式(Ⅰ-1)及び(Ⅰ-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰返し単位よりなる電荷輸送性ポリエーテルを用いた実施例1~7の本発明の有機電界発光素子は、高輝度であり、素子寿命が長いことがわかる。

【0091】

【発明の効果】本発明によれば、発光時の安定性、保存安定性、溶解性、相溶性に優れた電荷輸送性ポリマーを用い、発光強度が大きいと共に、繰返し使用しても安定した性能を発揮し、製造が容易な有機電界発光素子を提供することができる。また、本発明によれば、スピニング法、ディップ法等を用いてピンホール等の不良も少なく、大面積化も容易で良好な薄膜を形成する*

*ことが可能であり、製造コストの面でも有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機電界発光素子の一例を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の有機電界発光素子の他の一例を示す概略断面図である。

20 【符号の説明】

- 1 透明絶縁体基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送層(有機化合物層)
- 4 発光層(有機化合物層)
- 5 電荷輸送能を持つ発光層(有機化合物層)
- 6 背面電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 米山 博人
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(72)発明者 関 三枝子
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(72)発明者 真下 清和
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 阿形 岳
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(72)発明者 佐藤 克洋
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB11 AB18 BA06
CA01 CB01 DA01 DB03 EB00
4J005 AA21 AA23 BA00 BB02